



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10310662 A**(43) Date of publication of application: **24 . 11 . 98**(51) Int. Cl. **C08J 11/10**(21) Application number: **09137685**(22) Date of filing: **12 . 05 . 97**(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC TOYOTA MOTOR CORP
TOYODA GOSEI CO LTD**(72) Inventor: **MORI MAKOTO
OKAMOTO HIROTAKE
SATO NORIO
SUZUKI YASUYUKI
OWAKI MASAO
HONDA HIDENOBU
NAKAJIMA KATSUMI
TAKEUCHI KATSUMASA****(54) METHOD FOR RECLAIMING COMPOSITE
VULCANIZED RUBBER****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a reclaimed rubber, which is reclaimed from used tires, hoses, scrap materials produced from a rubber molding step, etc., and in which rubber particles are finely dispersed and which has high modulus of elasticity, strengths, elongation and good surface quality by simultaneously applying heat and shearing force to a composite vulcanized rubber comprising at least two rubbers to simultaneously effecting fine dispersion and reclamation.

SOLUTION: To apply heat for reclaiming a composite vulcanized rubber, that temperature, at which the sulfur

crosslinkages of the constituent rubber can be cleaved, is desirable, and a temperature high enough to cause the cleavage of the main chain of the rubber molecule is not desirable. In particular, it is in the range from 180 to 350°C and is selected according to the type of the rubber used and the magnitude of shearing force. The shearing force applied for the reclamation is desirably 150 kg/cm². The optimal shearing force depends on the type of the rubber used. The apparatus for applying shearing force is exemplified by a twin-screw extruder. The obtained reclaimed rubber is then compounded with a vulcanizing agent, and the obtained compound is suitably subjected to e.g. molding to form a fresh rubber molding.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310662

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 J 11/10

識別記号

F I
C 0 8 J 11/10

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-137685

(22) 出願日 平成9年(1997)5月12日

(71) 出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000241463
豊田合成株式会社
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合加硫ゴムの再生方法

(57) 【要約】

【課題】 弾性率が高く、強度が高く、伸びが大きい、表面品質が良いという優れた再生ゴム成形品を作製可能な、複合加硫ゴムの再生方法を提供すること。

【解決手段】 2種類以上のゴム種よりなる複合加硫ゴムに対し、熱と剪断力とを同時に加えて、ゴム種の微細分散と再生とを同時に行い、ゴム種が微細に分散した状態にある再生ゴムを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2種類以上のゴム種よりなる複合加硫ゴムに対し、熱と剪断力とを同時に加えて、ゴム種の微細分散と再生とを同時に行い、ゴム種が微細に分散した状態にある再生ゴムを得ることを特徴とする複合加硫ゴムの再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、2種類以上のゴム種よりなる廃棄加硫ゴムの再利用等に適用される複合加硫ゴムの再生方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来、古タイヤ等の加硫ゴムよりなるゴム成形品の廃棄物、ゴム成形品の製造工程において生じる端材、不良品等の廃棄加硫ゴムの再利用方法としては、以下に示す方法が知られている。

【0003】上記廃棄加硫ゴムを粉砕した粉砕物に再生剤を添加し、オートクレーブ中で加圧しつつ熱処理する。これにより廃棄加硫ゴムを構成するゴム種の硫黄架橋点を切断し、該ゴム種の粘度を低下させる。その後、仕上げロールを用いて精練を行い、可塑性に富む再生ゴムとなす。以上のようにして得られた再生ゴムに対し、通常の生ゴムに対して行うように加硫処理を施して、再生ゴム成形品を作製する。そして、上記廃棄加硫ゴムとしては2種類以上のゴム種よりなる複合加硫ゴムが使用されることがある。

【0004】

【解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術においてはゴム種が十分に分散されていないことがある。このため、この技術により作製された再生ゴムを用いて再生ゴム成形品を作製した場合、弾性率が低く、強度が低く、伸びが小さい、表面品質が悪いという問題のある物性の低い再生ゴム成形品となりやすかった。

【0005】これは、上記従来技術においては、廃棄加硫ゴムの架橋点が切断され、廃棄加硫ゴムの粘度が低下した後に仕上げロールを施しているためである。即ち、上記廃棄加硫ゴム自身に高い剪断力を与えることができないため、ゴム種が微細に分散せず、大きなドメインとなって、再生ゴム中に残存するためである。

【0006】本発明は、かかる問題点に鑑み、弾性率が高く、強度が大きく、伸びが大きく、表面品質の良いという優れた再生ゴム成形品を作製可能な、複合加硫ゴムの再生方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、2種類以上のゴムよりなる複合加硫ゴムに対し、熱と剪断力とを同時に加えて、ゴムの微細分散と再生とを同時に行い、ゴムが微細に分散した再生ゴムを得ることを特徴とする複合加硫ゴムの再生方法にある。

【0008】まず、加硫ゴムとは、炭素主鎖からなる長

い鎖状有機化合物の集合体である生ゴムに、硫黄又は硫黄化合物を混合し、炭素主鎖間に-S-結合、-S-S-結合、-S-S-S-結合等の多種のS架橋結合を形成させてエラストマー又はゴムの性状を示すようにしたものである。具体的には、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、EPDM、ニトリルゴム、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等があげられる。

【0009】そして、本発明にかかる複合加硫ゴムとは、上記加硫ゴムの中で特に2種類以上のゴム種より構成されているものを示している。例えば、ある程度の大きさを持った異種のゴム塊が張り合わされた状態にあるゴム成形品を挙げることができる。また、内部に1mm以下に分散された複数種類のゴム種が存在するようなゴム成形品を挙げることができる。また、2種類以上の生ゴムの加硫物を粉砕した粉砕物を混合して作製したゴム製品を挙げることができる。

【0010】また、複合加硫ゴムを構成するゴム種の種類は基本的にはどのようなものでもよいが、一般には分子構造の近いゴム、極性等が近いゴムよりなるものがよく知られている。具体的には天然ゴムとスチレン-ブタジエンゴムよりなる複合加硫ゴム、天然ゴムとスチレン-ブタジエンゴムとブタジエンゴムよりなる複合加硫ゴム等が知られている。

【0011】また、このような複合加硫ゴムを用いた製品としては、ゴムタイヤ、防振ゴム、ホース類、ウェザーストリップ等が挙げられる。そして、本発明の再生方法を適用することができるゴム製品としては、ゴム成形品の廃棄物、ゴム成形品の製造工程において生じる端材、不良品等の廃棄加硫ゴムを挙げることができる。

【0012】次に、上記再生方法において複合加硫ゴムに加える熱は、該複合加硫ゴムを構成するゴム種の硫黄架橋結合が切断される温度とすることが好ましい。但し、ゴム分子の主鎖の切断が進行するような高温は好ましくない。また、一般にゴム分子においては、剪断力を加えることにより硫黄架橋結合の熱安定性が低下するので、剪断力が大きいほどより低温とすることが可能である。

【0013】以上のことを鑑みて、具体的な温度としては180℃～350℃の温度範囲が好ましい。上記温度が180℃より低い場合には、硫黄架橋結合の切断が十分に進行せず、一方、350℃より高いとゴム分子の主鎖の切断が進行し、得られる再生ゴムの物性が悪くなるおそれがある。また、基本的には複合加硫ゴムを構成するゴムの種類により最適な温度範囲が異なり、例えば天然ゴムとスチレン-ブタジエンゴムよりなる複合加硫ゴム、天然ゴムとスチレン-ブタジエンゴムとブタジエンゴムとよりなる複合加硫ゴムでは180℃～250℃の温度範囲が最も好ましい。

【0014】次に、上記再生方法において複合加硫ゴムに加える剪断力は $10 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ が好ましい。上記剪断力が 10 kg/cm^2 未満である場合には、ゴムの分散を十分に行なうことができず、得られる再生ゴムの物性が悪くなるおそれがある。一方、 150 kg/cm^2 より大きい場合には、硫黄架橋点だけでなくゴム分子の主鎖の切断も進行するため、得られる再生ゴムの物性が悪くなるおそれがある。

【0015】また、基本的には複合加硫ゴムを構成するゴム種の種類により最適な剪断力が異なり、例えば天然ゴムとスチレン-ブタジエンゴムよりなる複合加硫ゴム、天然ゴムとスチレン-ブタジエンゴムとブタジエンゴムの三種類よりなる複合加硫ゴムでは $10 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の剪断力が最も好ましい。なお、上記剪断力を加える装置としては例えば二軸押出機等を挙げることができる。

【0016】また、本発明においては『熱と剪断力とを同時に加えて』複合加硫ゴムの再生を行っている。ここにいう『同時』とは、熱と剪断力とを同時に加えることは当然であるが、例えば、複合加硫ゴムを加熱し、加熱終了後、該複合加硫ゴムの温度が適正範囲内にある間に剪断力を加える場合も含まれる。また、上記複合加硫ゴムに熱と剪断力とを交互に加える場合も含まれる。

【0017】また、本発明においては複合加硫ゴムを構成するゴム種が微細分散した状態となる。ゴム種が分散している状態は、2種類以上のゴム種のうち少なくとも1種のゴム種が分散している状態である。すなわち、一部のゴム種が海状に存在し、この海状のゴム種中に少なくとも1種のゴム種が分散している状態、あるいは全てのゴム種が分散している状態等の形態がある。ここでいう微細分散とは分散しているゴム種が $10 \mu\text{m}$ 以下に分散している状態を示している。上記状態でゴムの分散状態が $10 \mu\text{m}$ より大きい場合には、得られる再生ゴムの物性が悪くなるおそれがある。好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下に分散していることが好ましい。

【0018】なお、本発明において得られた再生ゴムはこの後加硫剤を添加し、適宜成形等を施して新たなゴム成形品として利用することができる。この時、再生ゴムのみを用いてゴム成形品を作製することもできるが、生ゴムに適宜混合した後、成形することもできる。また、上記いずれの場合においても一般的に使用される添加剤、フィラー等を添加することが可能である。

【0019】本発明の作用につき、以下に説明する。本発明においては、複合加硫ゴムに熱と剪断力とを同時に加えて、ゴム種の微細分散と再生とを同時に行っている。この方法によれば、複合加硫ゴムに直接剪断力を加えることができるため、非常に高い剪断力をゴム分子自身に加えることができる。この剪断力の大きさは、熱と剪断力とを別々に加えていた従来技術と比較して100倍以上である。このため、ゴム種は微細分散し、よって

ゴム種のドメインを小さくすることができる。従って、弾性率が高く、強度が高く、伸びが大きい、表面品質が良いという優れた物性を有する再生ゴム成形品を作製可能な再生ゴムを得ることができる。

【0020】以上のように、本発明によれば、弾性率が高く、強度が大きく、伸びが大きい、表面品質が良いという優れた再生ゴム成形品を作製可能な、複合加硫ゴムの再生方法を提供することができる。

【0021】

10 【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる複合加硫ゴムの再生方法につき、試料1、2、比較試料C1、C2を用いて説明する。本例の複合加硫ゴムの再生方法は以下の要領で行う。即ち、2種類以上のゴム種よりなる複合加硫ゴムに対し、熱と剪断力とを同時に加えて、ゴム種の微細分散と再生とを同時に行う。これにより、ゴム種が微細に分散した再生ゴムを得る。

【0022】以下に各試料1、2にかかる再生方法の詳細につき説明する。まず、本例において使用する複合加硫ゴムは廃タイヤのトレッド部分を5mm以下に粉碎した粉碎物である。そして、この廃タイヤは、天然ゴムとスチレン-ブタジエンゴムとよりなり、両者の重量混合比は天然ゴム/スチレン-ブタジエンゴム=7/3である。

【0023】まず、試料1について説明する。上記粉碎物をスクリュ径30mm、スクリュ長さ1200mmの二軸押出機に投入し、温度200℃、剪断力30kg/cm²の条件で再生処理を行なった。以上により試料1にかかる再生ゴムを得た。

【0024】更に、上記試料1にかかる再生ゴム100重量部に対し、亜鉛華1号（正同化学製）5重量部、ステアリン酸（日本油脂製）1重量部、硫黄（細井化学製）3重量部、加硫促進剤CBS（大内新興化学製）1重量部を加え、141℃で20分間プレス加硫し、再生ゴム成形品を得た。上記再生ゴム成形品に対し、JISK6313に準拠した強度、伸びを測定した。また電子顕微鏡観察によりゴム種の分散状態を確認した。

【0025】また、試料2にかかる再生ゴムは、試料1と同様に作製するが、再生処理の温度を280℃において行った。また、比較試料C1にかかる再生ゴムは、試料1と同様に作製するが、再生処理の温度を130℃において行った。

【0026】また、比較試料C2にかかる再生ゴムの製造方法について説明する。上記粉碎物をオートクレーブを用いて加熱した。この時の条件は温度200℃、水蒸気圧14.5kg/cm²、反応時間5時間である。この処理が終了した後、仕上げロールを用いて5分間程度精練を行い、その後ストレナーを通した。以上により再生ゴムを得た。そして、試料2、比較試料C1、C2

にかかる再生ゴムについても試料1と同様にして再生ゴム成形品となし、得られた再生ゴム成形品の特性について試料1と同様に測定した。

【0027】上記結果について表1を用いて説明する。まず、試料1、試料2、比較試料C2については、再生ゴムより再生ゴム成形品を作製することができた。しかし、比較試料C1は再生ゴムの粘度が高く、加工が困難なため、再生ゴム成形品を得ることができなかった。比較試料C1については、熱と剪断力とを同時に加えた再生処理を行ったが、再生処理にかかる温度が低すぎるため、ゴム分子の硫黄架橋点が十分に切断されなかったからである。

【0028】また、試料1、試料2と比較試料C2とを比較すると、強度及び伸びの双方について、比較試料C2は劣っていることが分かった。また、再生ゴム中のゴム種の分散状態を観察したところ、比較試料C2はゴム種の大きさが10 μ mより大きいことが分かった。つまり、比較試料C2は再生ゴム中のゴム種の分散が不十分*

*であり、この結果再生ゴムより作製した再生ゴム成形品の特性が悪くなることが分かった。

【0029】次に、本例における作用効果につき説明する。本例においては、複合加硫ゴムに熱と剪断力とを同時に加えて、ゴム種の微細分散と再生とを同時に行っている。この方法によれば、複合加硫ゴムに直接剪断力を加えることができるため、非常に高い剪断力をゴム分子自身に加えることができる。このため、ゴム種を微細分散させることができ、よって、弾性率が高く、強度が高く、伸びは大きい、表面品質の良いという優れた物性を有する再生ゴム成形品を作製可能な再生ゴムを得ることができる。

【0030】

【発明の効果】上記のごとく、本発明によれば、弾性率が高く、強度が高く、伸びが大きい、表面品質が良いという優れた再生ゴム成形品を作製可能な、複合加硫ゴムの再生方法を提供することができる。

【表1】

(表1)

	試料1	試料2	比較試料C1	比較試料C2
温度(°C)	200	280	130	—
剪断力(kg/cm ²)	30	30	30	—
強度(MPa)	11	10	—	6
伸び(%)	500	450	—	250
分散状態	1 μ m以下	1 μ m以下	—	10 μ mより大きい

フロントページの続き

(72)発明者 毛利 誠

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 岡本 浩孝

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 佐藤 紀夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 鈴木 康之

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

※(72)発明者 大脇 雅夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 本多 秀亘

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 中島 克己

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 竹内 勝政

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

※